This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

QC
605
L5

YC 11065

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Göttingen Univ.
Class

Digitized by Google

Ueber die Abhängigkeit der Kapazität der Bleiakkumulatoren von der Stromstärke.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Carl Liebenow
aus Wilmersdorf bei Berlin.

Mit zwei Figuren im Text.

1905.

Druck von Otto Elsner, Berlin S. 42.

Digitized by Google

QC605
L5

Tag der mündlichen Prüfung: 3. März 1905.

Referent: Herr Professor Dr. W. Nernst.

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Unter Kapazität einer Akkumulatorenbatterie versteht man in der Elektrotechnik gewöhnlich die Anzahl der Wattstunden, welche dieselbe für praktische Zwecke abzugeben vermag.

Von dieser „Kapazität in Wattstunden" unterscheidet man die „Kapazität in Amperestunden". Letztere entspricht der Zahl der Amperestunden, welche die Elemente zu liefern vermögen, ehe ihre Spannung unter irgend ein festgesetztes Minimum herabgesunken ist.

In dem folgenden ist unter Kapazität stets die letztgenannte, also die „Kapazität in Amperestunden", verstanden.

In diesem Falle dient die Spannung des Elements nur als ein Indikator, mit dessen Hilfe das Ende der Entladung bestimmt wird.

Ueber den Betrag dieser Minimalspannung, welche das Ende der Entladung anzeigt, sind die Meinungen der Techniker verschieden. Dieselbe soll nicht zu tief liegen, da häufige, weitgehende Entladungen die Lebensdauer der Elemente ungünstig beeinflussen.

Hier gelten übrigens vielfach rein praktische Rücksichten. So wählt man zur Speisung von Lichtnetzen für die Konstanthaltung einer Spannung von 110 Volt resp. 220 Volt Batterien von 60 resp. 120 Elementen. Damit die Batterie diese Spannung auch am Ende der Entladung noch zu liefern vermag, gilt dann als Schlussspannung für das Einzelelement $110 : 60 = 1{,}83$ Volt.

Diese Spannung wird daher häufig zur Bestimmung des Endes der Entladung bei Kapazitätsproben zugrunde gelegt.

161687

Digitized by Google

Für vergleichende Messungen ist die Festlegung einer absoluten Minimalspannung jedoch nicht rationell.

Ein Akkumulator ist offenbar erst als vollständig erschöpft anzusehen, wenn seine Spannung auf Null gesunken ist. Wollte man den Akkumulator jedoch beständig so weit entladen, so würde er bald zerstört sein.

Man hat daher nach einer andern Entladegrenze zu suchen.

Diese ergibt sich am einfachsten aus dem Verlauf der Spannung bei einer Entladung mit konstanter Stromstärke. Dieselbe bleibt bekanntlich lange Zeit ziemlich konstant, um erst gegen das Ende der Entladung erst langsam und bald darauf ziemlich rapide abzusinken. Trägt man daher die abgelesenen Spannungen als Ordinaten in Koordinatenpapier derartig ein, dass die entsprechenden Ablesezeiten die Abszissen bilden, so erhält man eine Kurve, welche sich gegen das Ende ziemlich schnell nach unten wendet. Der Beginn dieser Wendung kann als hinreichend gut definierte Entladegrenze, wobei das Element noch keinen Schaden erleidet, angesehen werden.

Da aber für stärkere resp. schwächere Entladeströme die ganze Spannungskurve tiefer resp. höher liegt, so ist die Spannung für diesen Punkt je nach der Stromstärke verschieden.

Ich benutze daher nicht die absolute Spannungshöhe als Schlussspannung, sondern eine bestimmte Spannungsdifferenz gegen die sogenannte Anfangsspannung.

Nun ändert sich allerdings die Spannung unmittelbar nach Beginn der Entladung, um erst hinterher für längere Zeit nahezu konstant zu werden. Ich benutze daher als Anfangsspannung denjenigen Wert, welchen die Spannung besitzt, sobald diese Konstanz eingetreten ist.

Die Bestimmung des Endes der Entladedauer vermittelst eines solchen Spannungsunterschiedes erlaubt dann auch, die Kapazität der Anoden und Kathoden

Digitized by Google

gesondert zu messen. Zu dem Zwecke misst man nach der Fuchsschen Methode die Spannungsdifferenz zwischen den einzelnen Elektroden und irgend einer passenden Hilfselektrode in bestimmten Intervallen, trägt die Ablesungen einzeln in Koordinatenpapier ein und bestimmt aus dieser Kurve den Zeitpunkt, in welchem die Spannung sich um einen gewissen Betrag gegen jene Anfangsspannung geändert hat.

Um die Anfangsspannung näher zu präzisieren, wähle ich als solche stets diejenige Spannung, welche abgelesen wird, wenn dem Element ungefähr 10% seiner Kapazität entnommen sind. Den Zeitpunkt des Endes der Entladung sehe ich als erreicht an, sobald sich für eine der beiden Elektroden die Spannung gegen die Hilfselektrode um 0,1 Volt geändert hat.

Dies gilt für Entladungen mit konstantem Strom.

Für Entladungen mit variabeler Stromstärke wurden zunächst die obigen absoluten Schlussspannungen zwischen den Elektroden und der Hilfselektrode für konstante Ströme verschiedenster Intensität festgelegt und diese in der Weise benutzt, dass das Ende der Entladung als erreicht galt, wenn bei der am Schluss herrschenden Stromstärke die Spannung dieser absoluten Schlussspannung entsprach.

Als Mess-Instrument für Spannung und Stromstärke dienten mir bei meinen Untersuchungen anfänglich Siemenssche Torsionsgalvanometer, später die bekannten Mess-Instrumente von Weston.

Für die Spannungsmessungen bei konstanter Stromstärke können übrigens nach einer von Herrn Dr. Strasser angegebenen und im Laboratorium der Akkumulatorenfabrik A.-G. ausgebildeten Methode feinere Instrumente entbehrt werden, wenn man die Stromstärke über die eigentliche Entladegrenze hinaus (evtl. mit Hilfe äusserer elektromotorischer Kräfte) konstant erhält und den Zeitpunkt bestimmt, in welchem sich die Spannung nahezu um 1 Volt gegen die ursprüngliche Spannun geändert

Digitized by Google

hat. Da sich die Spannung zu dieser Zeit ausserordentlich schnell ändert, so ist der Zeitpunkt auch bei Verwendung eines ganz einfachen Taschenvoltmeters sehr genau festzustellen. Die so ermittelte Entladedauer ist dann nur noch mit einem gewissen Faktor zu multiplizieren, der allerdings für positive und negative Platten, sowie für verschiedene Strom-Intensitäten verschieden ist und ein für allemal mit feinen Instrumenten festgelegt sein muss, um die gesuchte Entladedauer für 0,1 Volt Spannungsänderung zu erhalten.

Als Hilfselektroden habe ich in der Praxis im allgemeinen solche aus Cadmium, für die nachstehend aufgeführten Messungen dagegen kleine Akkumulatorenplatten verwendet, und zwar diente für Messungen an der negativen Elektrode eine kleine Bleischwammplatte, für Messungen an der positiven Elektrode eine Superoxydplatte. Es hat dies den Vorteil, dass die zu messenden Spannungsdifferenzen klein sind, so dass man so empfindliche Mess-Instrumente wählen kann, dass 0,1 Volt bereits einen beträchtlichen Ausschlag gibt.

Damit diese Hilfselektroden möglichst konstant bleiben, habe ich sie nach der Volladung zunächst zur Bildung von Bleisulfat in der Platte mit etwa 10% ihrer Kapazität entladen und sie dann vor dem Gebrauch noch 24 Stunden lang in verdünnte Schwefelsäure von demselben spezifischen Gewicht, wie dasjenige der Akkumulatorensäure eingehängt, um alle Konzentrationsänderungen der Säure im Innern der Hilfsplatte während der Messungen nach Möglichkeit zu vermeiden.

Bei Messungen nach der Strasserschen Methode dienen in Fällen, in welchen man die Entladung einer einzelnen Akkumulatorenplatte zwischen zwei blanken Bleiblechen oder Bleigittern unter Zuhilfenahme äusserer elektromotorischer Kräfte vornimmt, als Normalelektroden am bequemsten die Bleigitter selbst.

Um ferner Abweichungen der E. M. K. infolge einer etwaigen Aenderung der Säuredichte ausserhalb der

Digitized by Google

Elektroden auszuschliessen, sind die Gefässe und das in ihnen enthaltene Säurequantum stets so gross gewählt, dass trotz der Bildung von Sulfat eine wesentliche Konzentrationsänderung nicht stattfand.

Das spezifische Gewicht der verwendeten Säure betrug stets 1,18 bei 15° C.

Endlich sind zwei Umstände besonders zu beachten, wenn man homogene Beobachtungsreihen für Vergleichse versuche erhalten will. Einmal ist dafür zu sorgen, dass auch im Innern der Platte beim Beginn der Entladungen stets dieselbe Säuredichte herrscht, und zweitens muss man stets bei derselben Temperatur messen oder auf gleiche Temperatur reduzieren.

Zum Ausgleich der Säurekonzentration vor der Entladung habe ich daher für die folgenden Vergleichsmessungen nach der Ladung die Platten 24 Stunden lang in der Säure hängen lassen und mich vor der Entladung nur noch durch eine kurze Aufladung davon überzeugt, dass die Platten auch vollständig geladen waren.

Wegen der Aenderung der Kapazität mit der Temperatur habe ich die Messungen bei Zimmertemperatur vorgenommen und die Resultate auf 15° C. reduziert.

Für diese Korrektur ist der Temperatur-Koeffizient von mir durch eine grosse Zahl von Beobachtungsreihen bestimmt worden. Zu dem Zwecke wurden zwei ganz gleiche Elemente in Hintereinanderschaltung bei verschiedener Temperatur entladen. Während das eine die Temperatur des Zimmers besass, war das andere auf eine hiervon abweichende Temperatur gebracht. Nach einer Anzahl Entladungen wurden dann die Elemente vertauscht und die Messungen wiederholt. Während ich selbst besonders die tieferen Temperaturen verglich, indem ich teils das eine Element mit durch Eis gekühltem Wasser umgab, teils die Kälte mehrerer strenger Winter ausnutzte, wobei eins der beiden hintereinandergeschalteten Elemente ausserhalb des Fensters des

Digitized by Google

Laboratoriums im Freien, das andere innerhalb desselben aufgestellt war, mass Herr Dr. Lucas die Zunahme der Kapazität bei höheren Temperaturen unter Anwendung eines Thermostaten. Die Kapazität ergab sich hiernach als ziemlich liniare Funktion der Temperatur, und es entsprach die Zunahme der Kapazität für 1° Temperaturerhöhung etwa 1% der Kapazität bei 15° C.

Die Temperaturkorrektion ergibt somit nach der Formel

$$C_{15} = C_\vartheta - \frac{\vartheta - 15}{100} C_{15}$$

worin ϑ die Temperatur in Celsiusgraden und $C\vartheta$ die bei der Temperatur ϑ gemessene Kapazität bezeichnet, oder

$$C_{15} = \frac{100}{85 + \vartheta} C_\vartheta$$

Unter solchen Gesichtspunkten sind von mir eine grosse Anzahl von Entladungen gemacht worden, von denen ich als Beispiel einige Ergebnisse mitteilen will.

Zunächst gebe ich eine Beobachtungsreihe, welche an einem älteren Element mit positiven Plantéplatten erhalten war. Hier ist damals noch die Klemmenspannung ohne Hilfselektrode beobachtet und eine Differenz von 0,15 Volt gegen die Anfangsspannung als Zeichen für den Schluss der Entladung benutzt. Die Stromstärken wurden für die einzelnen Entladungen durch Rheostaten konstant gehalten. Die Resultate sind zunächst in Koordinatenpapier als Punkte eingetragen, durch welche dann eine möglichst glatt verlaufende Kurve gezogen wurde, wobei kleine Unregelmässigkeiten ausgeglichen sind. Die Kurve ist in Fig. 1 Seite 9 in verkleinertem Massstabe wiedergegeben, und zwar durch den untersten gestrichelten Kurvenzug. Mit Hilfe dieser Kurve wurden die Kapazitäten des Elements für 1, 2, 3, 5, 7½, 10 und 20stündige Entladungen dadurch festgestellt, dass entsprechende Strahlen aus dem Ursprung des Koordinaten-Systems gezogen wurden, deren Schnittpunkte mit der Kurve die in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen ergaben:

Digitized by Google

Tabelle I.

Entladedauer Stunden	Entladestrom	Kapazität
1	42,5	42,5
2	25,3	50,5
3	18,5	55,5
5	12,4	62
7½	9,1	68
10	7,2	72
20	4,0	80

Ferner gebe ich die Resultate von Entladungen an einer einzelnen positiven Plantéplatte, welche bei den in der folgenden Tabelle II aufgeführten Entladeströmen die daneben stehenden Kapazitäten ergab. Die Zahlenwerte bilden das ungefähre Mittel aus mehreren Beobachtungen:

Tabelle II.

Entladestrom Ampere	Entladezeit Stunden	Entladezeit Minuten	Kapazität
5	27	—	135
10	1	50	118,3
20	5	—	100
30	2	55	87,5
40	2	—	80
50	1	27½	73
60	1	7	67
70	—	54	63

Die nächste Tabelle III zeigt endlich die Kapazität einer zu der vorigen gehörigen negativen Platte mit eingetragener Masse:

Digitized by Google

Tabelle III.

Stromstärke	Entladezeit		Kapazität
	Stunden	Minuten	
5	46	—	230,0
10	18	45	187,5
20	7	10	148,3
30	3	55	117,5
40	2	30	100,0
50	1	45	87,5
60	1	18	78,0
70	1	—	70,0

Die Kapazitäten sind hier durchweg grösser, als bei der positiven Platte, besonders für schwächere Ströme. Man übersieht die Verhältnisse am besten aus der graphischen Darstellung, Fig. 1, wo die oberste ausgezogene Kurve die Kapazität der negativen Platte zeigt, während die darunter liegende gestrichelte Kurve den in Tabelle II enthaltenen Werten entspricht. Man ersieht zunächst, das die Kapazität der mit einer verhältnismässig dünnen Plantéschicht versehenen positiven Platte weit weniger von der Stromstärke abhängig ist, als diejenige der mit viel aktiver Masse versehenen negativen Platte. Während die Kapazitäten bei 20stündiger Entladung sehr verschieden sind, nähern sich dieselben bei 1stündiger Entladung einander bedeutend. Wäre die Kapazität der negativen Platte etwas geringer, so würde ihre Kurve diejenige der positiven Platte schneiden. Ein aus solchen Platten gebildetes Element zeigt dann eine Kapazität, welche nicht mehr durch einen einfachen, glatten Kurvenzug darstellbar ist. Die Kapazität des Elements entspricht vielmehr stets der Kapazität derjenigen Plattensorte, welche die geringere Kapazität besitzt. Somit würde in dem Falle, in welchem die Kurven sich schneiden, die Kapazität des Elements für geringere Stromstärken durch die positiven, für höhere Stromstärken durch die negativen

Digitized by Google

Platten begrenzt werden. Die Kurve der Kapazität des Elements besitzt daher in solchem Falle in dem jenem Schnittpunkt entsprechenden Punkte einen Knick.

An derselben positiven Platte wurden dann noch in der Weise Entladeproben vorgenommen, dass einmal die Entladung mit starkem Strom begonnen und mit

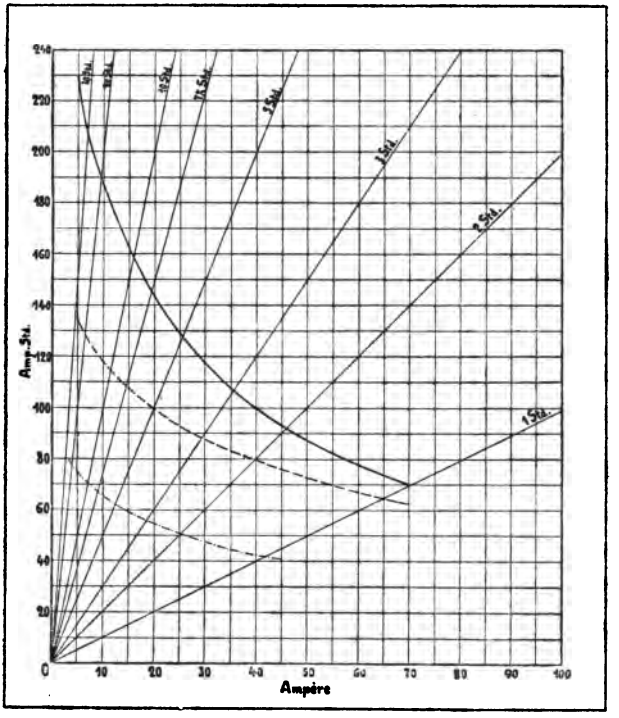


Fig. 1.

schwachem Strom fortgesetzt, und zweitens mit schwachem Strom begonnen und mit starkem Strom fortgesetzt wurde.

Zu dem Zwecke wurde zunächst der Strom $1^1/_2$ Stunde lang auf 40 Ampere konstant erhalten und hierauf auf 20 Ampere ermässigt. Mit diesem Strom

Digitized by Google

konnte die Entladung dann noch 1 Stunde und 50 Minuten fortgesetzt werden. Die Kapazität betrug also $60 + 1^5/_6 \times 20 = 96{,}6$ Amperestunden.

Eine weitere Entladung wurde dann mit 20 Ampere begonnen und diese Stromstärke, wie vorher, 1 Stunde und 50 Minuten konstant erhalten. Hierauf wurde der Entladestrom auf 40 Ampere verstärkt, worauf der Schluss der Entladung nach weiteren 1 Stunde und 8 Minuten eintrat.

Die Kapazität betrug also $1^5/_6 \times 20 + 1^2/_{15} \times 40 = 36{,}7 + 45{,}3 = 82$ Amperestunden, also bedeutend weniger, als das vorige Mal, obwohl dieselben Stromstärken jedoch in umgekehrter Reihenfolge angewendet waren.

II.

Die soeben aufgeführten Tabellen ergeben zunächst, dass ein Bleiakkumulator eine um so geringere Kapazität besitzt, je stärker der Strom ist, mit welchem man ihn entlädt. Wie oben gezeigt ist, bedient man sich in der Technik, um die Beziehungen zwischen Kapazität und Stromstärke festzulegen im allgemeinen der graphischen Methode, indem man eine Reihe von Kapazitätsproben mit verschiedenen Stromstärken ausführt, die erhaltenen Kapazitäten als Ordinaten auf Koordinatenpapier aufträgt, während die Stromstärken oder die Entladezeiten die Abszissen bilden, und nun einen Kurvenzug einzeichnet, der sich in glattem Verlauf den aufgetragenen Punkten möglichst nahe anschmiegt. Dieser Kurve entnimmt man dann unter Berücksichtigung einer gewissen Reserve die Daten für die Preisliste.

Natürlich kann man statt der Kurve auch Interpolationsformeln anwenden.

Der erste, der eine Interpolationsformel für diesen Zweck aufstellte, war L. Schröder, der seinerzeit nachwies, dass die Platten der Firma Müller & Einbeck

Digitized by Google

innerhalb der Grenzen ihrer Preisliste, d. h. für $3^1/_3$ bis $8^2/_3$ stündige Entladungen, eine Kapazität zeigten, welche sich sehr gut durch den Ausdruck:

$$C\sqrt[3]{A^2} = m \quad (1)$$

wiedergeben lies,*) wenn man mit C die Kapazität, mit A die Stromstärke und mit m eine Konstante bezeichnet. Später hat Professor Peukert**) denselben Ausdruck in erweiterter Form nochmals aufgestellt, indem er statt des Exponenten $^2/_3$ eine beliebige Zahl setzte, um sich den verschiedenen Preislisten besser anpassen zu können.

Die von Peukert für die Aufstellung seiner Formel benutzte Zahlenreihe ist freilich wenig homogen, was offenbar daher rührt, dass bei den Entladungen die oben aufgeführten Vorsichtsmassregeln nicht genügend beachtet sind. Ich habe die Werte nach der Peukertschen Formel zurück berechnet und führe sie in der folgenden Tabelle IV neben den beobachteten Werten auf, um zu zeigen, wie inhomogen bei aller Sorgfalt Entladungsreihen ausfallen können, selbst wenn man dafür sorgt, dass die Entladungen immer wieder bis zu demselben prozentualen Spannungsabfall und die Ladungen stets mit der normalen Stromstärke erfolgen.***) Es fällt dies besonders auf, weil die Entladung mit 15 Ampere eine erheblich geringere Kapazität zeigt, als diejenige mit der höheren Stromstärke von 18 Ampere. Die Tabelle gibt in der ersten Spalte den von Peukert aufgeführten Entladestrom in Ampere, in der zweiten die Entladedauer in Stunden und in der dritten die Kapazität in Amperestunden. Die letzten beiden Spalten sind von mir hinzugefügt. Sie enthalten die nach der Formel von Peukert:

$$i^n t = \text{konst. oder } Ci^{n-1} = \text{konst.} \quad (2)$$

*) Vergl. Elektrotechnische Zeitschrift, 1891, S. 587.

**) Elektrotechnische Zeitschrift, 1897, S. 288.

***) Die Entladungen waren von Herrn Studiosus Prini ausgeführt.

Digitized by Google

berechneten Werte, wobei für n nach Peukert 1,47, für konst. das Mittel, welches sich hiernach aus den Beobachtungen berechnet, nämlich 563,0, eingesetzt ist.

Tabelle IV.

Entladestrom Ampere	Entladedauer Stunden	Kapazität beobacht.	Kapazität berechn.	Differenz
10	19,8	198	190,8	+ 7,2
15	9,75	146	157,7	— 11,7
18	8,5	153	148,1	+ 4,9
20	6,5	130	137,7	— 7,7
27,2	4,41	120	119,2	+ 0,8
30	3,67	110	116,5	— 6,5

Professor Peukert hat ferner seine Formel mit einer grossen Anzahl den Preislisten der verschiedensten Fabrikanten entnommenen Angaben verglichen. Da in den Preislisten aber stets gewisse Ueberschüsse, sogenannte Reserven, enthalten und ziemlich willkürlich festgesetzt sind, da ein Fabrikant mehr die starken Ströme, ein anderer sehr tiefe Entladungen mit schwachen Strömen für schädlicher hält, so sind die Angaben der Preisliste den wahren Werten im allgemeinen durchaus nicht proportional.

Für Extrapolationen eignet sich die Formel besonders dann nur wenig, wenn man Entladungen mit schwächeren Strömen heranzieht, wie sie ja auch für sehr kleine Stromstärken gegen Unendlich konvergierende, also unmögliche Kapazitäten ergibt.

Insbesondere für kleine Stromstärken habe ich daher die Formel

$$C = \frac{M}{1 + \alpha i} \quad (3)$$

aufgestellt, in welcher C wieder die Kapazität, i die Strom-Intensität und M und α Konstante bedeuten.

*) Zeitschrift für Elektrochemie, V. Jahrgang, S. 71.

Digitized by Google

Diese beiden Formeln ergänzen einander, indem erstere insbesondere für stärkere, letztere für schwächere Entladeströme sehr gut verwendbar ist. Nichtsdestoweniger haben sie wenig Verwendung gefunden, da sie eigentlich nur Preislisten berechnen lassen, während Entladungen mit konstanten Strömen, für welche sie allein geeignet sind, im Betriebe selbst zu den Ausnahmen gehören.

So lange die Akkumulatoren im wesentlichen nur für Lichtzwecke benutzt wurden, war ihre Beanspruchung zwar eine variable, änderte sich jedoch im allgemeinen in bestimmter, überall sehr ähnlichen Art und Weise: Mit Eintritt der Dämmerung nämlich wächst im Winter der Entladestrom in etwa zwei Stunden zu seinem Maximum an, um dann in etwa vier bis fünf weiteren Stunden auf einen kleinen Wert herabzusinken. Man konnte sich daher durch einen einfachen Versuch über die hierher gehörigen Kapazitätsverhältnisse ein für allemal einigermassen orientieren. Seit aber Akkumulatoren zu Kraftzwecken die mannigfachste Anwendung finden, ist ihre Beanspruchung eine äusserst variable geworden. Da ist z. B. der intermittierende Betrieb von Aufzügen, die mit den Steigungsverhältnissen wechselnde Belastung der Strassenbahnen usw.

Unter diesen Umständen war es von Wichtigkeit, zu untersuchen, wie man allgemein diesen Verhältnissen Rechnung tragen könne.

Rosander und Forsberg haben auf Grund der Schröder-Peukertschen Formel allgemein die Aufgabe zu lösen gesucht, wie sich die Kapazität einer Sammlerzelle bei variabeler Stromstärke verhalte, indem sie allgemein

$$\int_0^t i^m \, dt = C \tag{4}$$

setzten, worin C die Kapazität, i die Stromstärke, t die Zeit und m=n—1 nach Peukert, also eine Konstante bedeutet.

Digitized by Google

Nach dieser Formel müsste bei variabelem Entladestrom die Reihenfolge der Strom-Intensitäten gleichgültig sein. Nun aber ergeben die oben angeführten Versuche, dass es einen bedeutenden Unterschied macht, ob man am Anfang der Entladung schwachen und gegen das Ende einen starken Entladestrom, oder umgekehrt zuerst einen starken, dann einen schwachen Strom verwendet. Man erhält im letzteren Falle eine nicht unbeträchtlich höhere Kapazität, als im ersten. Damit ergibt sich, dass Formel 4 nicht richtig sein kann.

Der allgemeine Weg, zu einem richtigen Ausdruck zu gelangen, scheint folgender zu sein:

Man hat zunächst die Wirkung einer eine sehr kurze Zeit dauernden Entladung auf die Kapazität des Akkumulators festzustellen und zu versuchen, die Gesamtwirkung einer Reihe solcher kurzen Entladungen mit verschiedener Stromstärke aus den Einzelwirkungen zu kombinieren, um auf beliebig variabele Ströme übergehen zu können.

Wird z. B. ein Akkumulator zur Zeit t_1 mit der Stromstärke i_1 während des kleinen Zeitintervalles dt entladen, so fragt es sich zunächst, wie wirkt diese Entladung auf den Akkumulator ein.

Entlädt man einen völlig geladenen Akkumulator, der bis jetzt in keiner Weise beansprucht wurde, mit der konstanten Stromstärke i_1, so kann man ihm bis zum Abfall der Klemmenspannung, wie oben gezeigt, eine gewisse Anzahl Amperestunden E entnehmen. Je kleiner ich i wähle, um so grösser fällt E aus; d. h. E wird ein Maximum für unendlich kleines i. Nenne ich diese maximale Entladungskapazität E_{max}, so bildet E_{max} gleichsam den Gesamtinhalt des Akkumulators, d. h. die Gesamtzahl der Amperestunden, die in demselben aufgespeichert sind. Der Inhalt des Rechteckes (Fig. 2, siehe S. 15) möge dem Gesamtinhalt E_{max} des Akkumulators entsprechen.

Digitized by Google

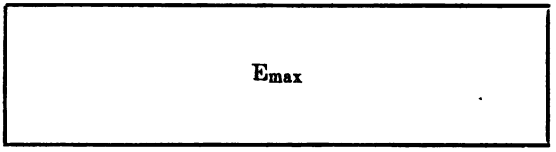


Fig. 2.

Entlädt man anstatt mit unendlich kleinem Strom mit einer beliebigen endlichen Stromstärke i', so kann man dem Akkumulator nur eine kleinere Anzahl von Amperestunden entnehmen. Beginnt die Entladung zur Zeit t_1 und endet zur Zeit t_2, so ist also i' $(t_2—t_1)$ kleiner als E_{max}. Ziehen wir daher i' $(t_2—t_1)$ von E_{max} ab, so bleibt ein Rest e' übrig, was durch Teilung des Rechteckes in zwei Teile (Fig. 3) angedeutet werden mag.

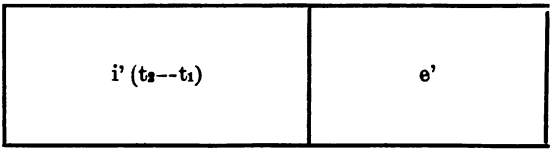


Fig. 3.

Der Inhalt des kleinen Rechteckes e' gibt also die Zahl der Amperestunden wieder, die zur Zeit t_2 von dem Gesamtinhalt E_{max} verschwunden zu sein scheinen. Sie sind offenbar nicht tatsächlich verschwunden, sind aber nicht disponibel; denn halte ich die Stromstärke durch Hinzufügung äusserer elektromotorischer Kräfte weiter konstant, so dreht der Akkumulator bald nach der Zeit t_2 seine Pole vollständig um. Diesen verborgenen Rest e' will ich den „latenten" Inhalt des Akkumulators zur Zeit t_2 nennen.

Der latente Inhalt hat nun eine höchst bemerkenswerte Eigenschaft. Lasse ich den Akkumulator nach seiner Entladung eine Zeitlang stehen, so „erholt" er sich wieder, wie man sagt, und ich kann ihm neuerdings eine gewisse Zahl von Amperestunden entnehmen,

Digitized by Google

wie dies schon Planté erkannt hatte.*) Je länger ich ihn ruhen lasse, um so grösser ist die Zahl der Amperestunden, die ich ihm neuerdings entnehmen kann. Der latente Inhalt wird also mit der Zeit von selbst wieder „frei“.

Um mir von den Verhältnissen, die zu einer Zeit t, welche später liegt als t_2, ein Bild zu verschaffen, habe ich also in meinem Rechteck von e' wieder ein Stück E_t abzutrennen, dessen Inhalt mir den zur Zeit t „freien“ Inhalt des Akkumulators andeutet, während der Rest e'_t zur Zeit t noch „latent“ ist. (Fig. 4.)

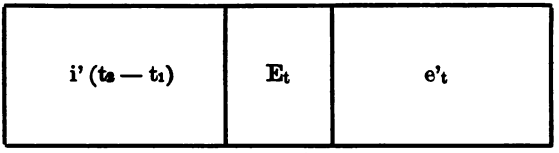


Fig. 4.

Drücke ich diese Verhältnisse durch eine Gleichung aus, so ergibt sich:

(4a) $$E_{max} - i' (t_2 - t_1) - E_t - e'_t = 0.$$

Es ist nun offenbar für das Auftreten der einzelnen Glieder dieser Gleichung nicht nötig, dass ich die Entladung bis zur vollen temporären Erschöpfung des Akkumulators treibe, dieselben werden vielmehr auch nach kürzeren Entladungen mit konstantem Strome in gleicher Weise in Rechnung zu ziehen sein.

Entlade ich daher zur Zeit t' nur eine sehr kurze Zeit mit der Stromstärke i', so wird $t_2 - t_1 = dt$, und der freie Inhalt des Akkumulators zu einer beliebigen späteren Zeit t wird

(5) $$E_t = E_{max} - i' dt - de'_t$$

Um eine zweite, sehr kurze Entladung in Betracht zu ziehen, werde zur Zeit t“ während der Zeit dt mit

*) Gaston Planté, Recherches sur l'Électricité, Paris 1879, Seite 70.

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

der Stromstärke i" entladen. Hätte die vorige Entladung nicht stattgefunden, so wäre jetzt

$$E_t = E_{max} - i'' \, dt - de_t'' \tag{6}$$

Finden aber beide Entladungen nacheinander statt, so fragt es sich, ob die Grössen de_t aufeinander von Einfluss sind, oder ob jede einzeln für sich so verläuft, als ob die andern nicht vorhanden wären. Ein solcher Einfluss würde jedenfalls eine grosse Kompliziertheit in die Rechnung bringen. Ich nehme daher vorläufig an, dass, falls ein solcher Einfluss überhaupt vorhanden ist, derselbe klein genug bleibt, um ihn für die praktische Rechnung vernachlässigen zu können. In diesem Falle darf man jetzt setzen:

$$E_t = E_{max} - (i' + i'') \, dt - (d\, e't + de_t'') \tag{7}$$

oder wenn eine sehr grosse Anzahl solcher Entladungen stattfindet:

$$E_t = E_{max} - \int_0^t i \, dt - \int_0^t de_t. \tag{8}$$

Wir betrachten jetzt den kleinen latenten Inhalt de_t etwas näher. Derselbe setzt sich offenbar zusammen aus mehreren Faktoren, und ich will das eben aufgestellte Superpositionsprinzip gleich benutzen, um einen derselben abzuleiten.

Die kleine Grösse dt ist für die Rechnung als konstant zu betrachten. Vor der Rechnung steht es mir jedoch frei, ihren absoluten Betrag beliebig zu bestimmen.

Hätte ich daher statt dt einen andern Wert d't gewählt und ist d't=ndt, so folgt nach dem obigen, da jedem einzelnen dt derselbe bestimmte Wert de_t entspricht: $d'e_t = n\, de_t$. Hieraus ergibt sich, das de_t direkt von der Länge von dt abhängig ist. Einer der Faktoren, aus denen de_t gebildet wird, ist daher dt.

Einen zweiten Faktor finden wir aus der Ueberlegung, dass der latente Inhalt zu einer bestimmten Zeit

Digitized by Google

t um so grösser ist, je grösser die voraufgegangene Strom-Intensität war, die ihn hervorgerufen hat. Ist daher φ (i) eine vorläufig unbekannte Funktion von i, so können wir de_t auch φ (i) proportional setzen.

Endlich ist de_t abhängig von der Zeit, welche seit der Entladung i' dt verstrichen ist. Setzen wir $t - t' = \tau$, so können wir den dritten Faktor f (τ) schreiben und erhalten:

$$de_t = \varphi\,(i)\ f\,(\tau)\ dt \tag{9}$$

worin φ (i) eine Funktion bedeutet, welche mit wachsendem i zunimmt, f (τ) dagegen eine Funktion, die mit wachsendem τ immer kleiner wird.

Mithin wird

$$E_t = E_{max} - \int_0^t [i + \varphi\,(i)\ f\,(\tau)]\ dt \tag{10}$$

Es erübrigt nun nur noch, die Funktionen φ (i) und f (τ) näher zu bestimmen. Zu dem Zwecke führe ich die Gleichung zunächst auf eine der Beobachtung zugängliche Form zurück und wähle dazu am bequemsten die vollständige Entladung mit konstantem Strom. Dann ist $E_t = 0$; i und φ (i) sind konstant, für τ kann ich, da die Reihenfolge der Summanden auf den Wert der Summe ohne Einfluss ist, hier t setzen.

Ich erhalte daher

$$0 = E_{max} - it - \varphi\,(i) \int_0^t f\,(t)\ dt \tag{11}$$

oder

$$it = \frac{E_{max}}{1 + \frac{\varphi\,(i)}{i} \cdot \frac{1}{t} \int_0^t f\,(t)\ dt} \tag{12}$$

Hier fällt sofort eine gewisse Aehnlichkeit mit der vorhin gegebenen Formel 3 auf.

Es liegt nun der Gedanke ausserordentlich nahe, diese Formel dadurch zu verbessern, dass man für i aus Formel 2 die Zeit einführt. Da diese, wie gesagt,

Digitized by Google

den entgegengesetzten Fehler besitzt wie Formel 3, so ist zu erhoffen, dass die neue Kombinationsformel ein viel grösseres Intervall umfasst, als jede für sich.

In der jetzigen Schreibweise erhalten wir somit

$$(13) \qquad it = \frac{E_{max}}{1 + \frac{a}{t^n}}$$

Soweit meine Beobachtungen reichen, ist n stets sehr nahe gleich 0,5, so dass nur noch die Konstanten E_{max} und a für jeden einzelnen Akkumulator zu bestimmen bleiben. Es ist also

$$(14) \qquad it = \frac{E_{max}}{1 + \frac{a}{\sqrt{t}}}$$

Ich habe zunächst in Tabelle V die Beobachtungs- und Rechnungswerte von it zusammengestellt, die sich für das oben genannte kleine Element (Tabelle I) ergaben, wobei die Konstanten $E_{max} = 104{,}326$ und $a = 1{,}478$ gesetzt sind.

Tabelle V.

Entladedauer t Stunden	Entladestrom i beobachtet	Kapazität it beobachtet	Kapazität it berechnet	Differenz
1	42,5	42,5	42,2	+ 0,3
2	25,3	50,5	50,1	+ 0,4
3	18,5	55,5	56,2	— 0,7
5	12,4	62	62,8	— 0,8
7½	9,1	68	68,2	— 0,2
10	7,2	72	71,2	+ 0,8
20	4,0	80	79,5	+ 0,5

Wer gewohnt ist, Kapazitätsproben an Akkumulatoren anzustellen, wird mit der Uebereinstimmung ausserordentlich zufrieden sein. Steigert man allerdings die Ströme noch um ein Mehrfaches über die hier auf-

Digitized by Google

geführten höchsten Entladeströme, wie es die sogenannten Starkstromplatten der Akkumulatoren-Fabrik Aktiengesellschaft zulassen, so werden die Abweichungen grösser, d. h. die Beobachtungsdaten fallen grösser aus, als die Rechnung ergibt.

Der Ausdruck 14 gibt die Kapazität als Funktion der Entladezeit. Mit Hilfe der Beziehung

$$C = it$$

lässt sich derselbe natürlich leicht beliebig umwandeln; so stellt dann der Ausdruck

$$(15) \qquad C = E_{max} + \frac{a^2}{2} i - a \sqrt{(E_{max} + \frac{a^2}{4} i) i}$$

die Kapazität als Funktion der Stromstärke dar.

Um die Konstanten a und E_{max} aus den Beobachtungsdaten zu berechnen, bestimmt man die Kapazitäten für zwei verschiedene Stromstärken und berechnet dann diese E_{max} und a am bequemsten aus der Gleichung:

$$(16) \qquad E_{max} = C + a \sqrt{Ci}$$

Für die oben aufgeführte positive Platte ergaben sich

$$E_{max} = 182{,}15$$
$$a = 1{,}839$$

Hiernach sind die in der folgenden Tabelle in der zweiten Spalte aufgeführten Zahlen erhalten:

Tabelle VI.

Entladestrom Ampere	Kapazität berechnet	Kapazität beobachtet
5	134,5	135
10	118,8	118,3
20	99,9	100
30	87,7	87,5
40	78,9	80
50	71,9	73
60	66,2	67
70	61,5	63

Digitized by Google

Für die negative Platte ergaben sich

$$E_{max} = 215{,}53$$
$$a = 4{,}444$$

Tabelle VII.

Entladestrom Ampere	Kapazität berechnet	Kapazität beobachtet
5	229,7	230
10	187,8	187,5
20	142,8	143,3
30	117,0	117,5
40	99,7	100
50	87,1	87,5
60	77,4	78
70	69,7	70

Die Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und der Formel ist ausgezeichnet, so lange man, wie bemerkt, den einstündigen Entladestrom nicht überschreitet. Darüber hinaus werden die Rechnungsdaten zu klein.

Fahren wir jetzt in der Entwicklung unserer Formel fort, so erhalten wir durch Identifizierung der beiden Gleichungen 12 und 14:

(17) $$\frac{\varphi(i)}{i} \cdot \frac{1}{t} \int_0^t f(t)\,dt = at^{-0,5}$$

oder

$$\frac{\varphi(i)}{i} = c \text{ und } \frac{1}{t} \int_0^t f(t)\,dt = \frac{a}{c} t^{-0,5}$$

Mithin

$$\varphi(i) = ci$$

d. h. φ (i) ist i direkt proportional. Ferner wird

$$\int_0^t f(t)\,dt = \frac{a}{c} t^{0,5}$$

Digitized by Google

Durch Differentiation ergibt diese Gleichung

$$f(t) = \frac{a}{2c}\, t^{-0,5} \tag{17}$$

oder, da hier t mit τ vertauscht war,

$$f(\tau) = \frac{a}{2c\sqrt{\tau}}$$

Somit gelangen wir zu dem allgemeinen Ausdruck:

$$E_t = E_{max} - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{\tau}}\right) i\, dt \tag{18}$$

dessen Konstanten nach Gleichung 16 aus Entladeproben mit konstanten Strömen für jeden Akkumulator leicht zu bestimmen sind.

Kann man dann bei Entladungen mit variabelem Strom i als Funktion von t darstellen, so liesse sich versuchen, die Integration direkt auszuführen.

Dieser Fall wird in der Praxis wohl selten vorkommen. Man kann aber stets die Entladungen in Teile zerlegen, für welche die Stromstärke als eine lineare Funktion der Zeit mit genügender Genauigkeit, also in der Form

$$i = a + \beta t$$

darstellbar ist.

Es lässt sich dann leicht für einen bestimmten Zeitpunkt t_1 der Wert von E_{t1} für jeden solchen Teil besonders berechnen, woraus sich durch Addition der Gesamtwert E_t ergibt.

So ist z. B. in dem oben gegebenen Fall, in welchem zunächst $1\,^1/_2$ Stunde mit 40 Ampere und dann $1\,^5/_6$ Stunde mit 20 Ampere entladen wurde,

$$t_1 = 1\,^1/_2 + 1\,^5/_6 = 3\,^1/_3$$

Es ergibt sich also:

$$E_t = 182{,}15 - (40 \times 1\,^1/_2 + 20 \times 1\,^5/_6) - 1{,}889\,[40\,(\sqrt{3\,^1/_3} - \sqrt{1\,^5/_6}) + 20\sqrt{1\,^5/_6}]$$

$$E_t = 182{,}15 - 96{,}7 - 84{,}6 = 0{,}85 \text{ Amperestunden,}$$

also E_t nahezu = 0.

Digitized by Google

Ist die Stromstärke nicht als Funktion der Zeit durch eine Formel ausdrückbar, so muss man, wie gesagt, die Entladung in eine grössere Zahl kleiner Teilentladungen zerlegen, die durch dieselben hervorgerufenen Einzelwirkungen besonders berechnen und summieren, um so zu einem für die Praxis völlig ausreichenden Näherungswert zu gelangen.

Ich habe eine Anzahl von Beispielen durchgerechnet und stets sehr befriedigende Uebereinstimmung mit den Versuchen erhalten.

In der Praxis stellt sich dann die Aufgabe stets so, dass eine bestimmte Beanspruchung gegeben ist und nach der Grösse des Elementes gefragt wird, welches für dieselbe ausreicht.

Man wird zu dem Zwecke von der zu benutzenden Plattensorte die Konstanten E'_{max} und a zunächst etwa für 1 Quadratdezimeter Oberfläche bestimmen; für Z qdcm wird dann E_{max} Z mal so gross, während a unverändert bleibt.

Ist E'_{max} der auf 1 qdcm bezogene Wert, so ergibt sich für ein Element von Z qdcm Plattenoberfläche die Gleichung:

$$(19) \qquad o = Z\,E'_{max} - \int_0^t i\,dt - \frac{a}{2}\int_0^t \frac{i}{\sqrt{\tau}}\,dt$$

und für konstante Stromstärken:

$$(20) \qquad C = \frac{Z\,E'_{max}}{1 + \frac{a}{\sqrt{t}}}$$

Um Z für eine bestimmte Stromstärke und Kapazität zu berechnen, bedient man sich am bequemsten zweier zusammengehöriger Werte von i und C und erhält dann nach Gleichung 16

$$(21) \qquad Z = \frac{C + a\sqrt{iC}}{E'_{max}}$$

Hiermit ist die Zahl der Quadratdezimeter-Plattenober-

Digitized by Google

fläche, welche das gewünschte Element besitzen muss, bestimmt.

Die Gleichung:

$$E_t = E_{max} - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{\tau}}\right) idt$$

zeigt, dass jedesmal die Kapazitätsgrenze des Akkumulators erreicht ist, wenn $E_t = o$ wird. Dies kann bei passender Wahl der Stromstärken mehrere Male nach einander eintreten, ohne dass wir die Stromrichtung geradezu umkehren, oder zu laden brauchen. Im übrigen ändern wir für die Gleichung nichts, wenn wir gelegentlich den Strom im Sinne der Ladung durch das Element schicken. Wir müssen uns nur hüten, die Ladung so weit zu treiben, dass eine merkliche Gasentwicklung an den Platten auftritt. Macht man das Experiment und beobachtet das Auftreten der Gasentwicklung, so findet man, dass dieselbe stets zu einer Zeit beginnt, für welche der Ausdruck unter dem Integralzeichen verschwindet und $E_t = E_{max}$ wird. Unterbricht man jetzt den Strom für längere Zeit, so muss man nach dem Wiedereinschalten des Ladestromes bis zur erneuten Gasentwicklung einige Zeit laden. Die Ladeerscheinungen werden dann denen der Entladung ganz analog, und wir könnten ganz dieselben Betrachtungen wie vorhin für die Ladung anstellen, wenn wir von einem völlig entladenen Akkumulator ausgehen, was zu der Gleichung

$$L_t = L_{max} - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{\tau}}\right) idt \qquad (22)$$

führen würde, worin i im umgekehrten Sinne zu zählen ist, während L_{max} eine Konstante und L_t die zur Zeit t bestehende Aufnahmefähigkeit des Akkumulators bedeutet. Der Zeitpunkt für den Eintritt der Gasentwicklung charakterisiert sich dann durch die Gleichung:

$$L_t = o$$

Digitized by Google

Für die Ladung mit konstantem Strom bis zur Gasentwicklung erhalten wir daher

(23) $$o = L_{max} - it - a\,i\sqrt{t}$$

III.

Um die Ursachen des eigentümlichen Verhaltens dieser Erscheinungen aufzufinden, hatte ich, als ich mich mit dem Bau von Akkumulatoren zu beschäftigen begann, zunächst dem Verhalten der Säure meine Aufmerksamkeit gewidmet, deren spezifisches Gewicht bei der Entladung abnahm und bei der Ladung wieder stieg.

Es wurde zu dem Zweck ein Elementgefäss möglichst dicht mit Akkumulatorenplatten besetzt, damit relativ wenig Säure vorhanden war, und die Säuredichte 24 Stunden nach Ladung und Entladung gemessen. Es zeigte sich hierbei, dass durch die Entladung genau so viel SO_4 unter gleichzeitiger Bildung von H_2O verschwand, wie genügte, um in beiden Elektroden eine dem Stromdurchgang äquivalente Menge Blei resp. Bleisuperoxyd in Bleisulfat zu verwandeln, wodurch ich mich von der Richtigkeit der Theorie von Gladstone und Tribe überzeugte.

Um zu ermitteln, wie viel Säure sich innerhalb der Poren des Bleischwammes befindet, wurde das Volumengewicht des mit Säure durchtränkten Bleischwammes bestimmt und im Mittel zu annähernd 4,5 g per ccm gefunden. Da das spezifische Gewicht des Bleies etwa 11,3 ist und Schwefelsäure von 1,18 spezifischem Gewicht verwendet wurde, so ergeben sich 0,328 ccm oder 3,7 g Blei und 0,672 ccm verdünnte Schwefelsäure. Nun enthält die letztere per ccm etwa 0,3 g H_2SO_4, so dass sich im Bleischwamm einer negativen Sammlerelektrode per ccm neben 3,7 g Blei 0,2 g H_2SO_4 befinden. Es sind aber, um 3,7 g Blei in Bleisulfat

Digitized by Google

überzuführen, etwa 1,8 H_2SO_4, also etwa neunmal soviel erforderlich, als in der Platte vorhanden sind.

Soll daher mehr als der neunte Teil des Bleischwammes in Bleisulfat umgewandelt werden, so muss Säure von aussen in die Platte eindringen. Dies kann durch die engen Poren der Platte offenbar nur langsam geschehen, und es lag daher der Gedanke nahe, dass der Mangel an Säure im Innern der Platte es sei, der ihre Kapazität begrenze.

Unter solchen Umständen kann aber die aktive Masse offenbar um so weniger ausgenutzt werden, je weiter der Weg ist, den die Schwefelsäure von aussen bis ins Innere der Masse zurückzulegen hat, d. h. also, je dicker die aktive Schicht ist.

Ist dC die Menge der Amperestunden, die eine unendlich dünne Schicht in der Entfernung h von der Oberfläche zu entwickeln vermag, so muss man hiernach setzen können:

$$dC = k \frac{dh}{f(h)} \tag{24}$$

worin k eine Konstante und f (h) eine noch unbekannte Funktion von h bedeutet, die mit h zunimmt. Um diese Funktion wenigstens innerhalb praktischer Grenzen zu ermitteln, wurde eine Anzahl sehr leichter, 3 mm dicker Bleigitter in der Weise aufeinandergelegt und an den Rändern mit der Knallgasflamme verschmolzen, dass Platten von 3, 6, 9, 12 und 15 mm Dicke entstanden. Diese Platten wurden in gewöhnlicher Weise mit Bleiglätte gepastet, formiert und dann einer Reihe von Kapazitätsproben unterworfen, wobei die fünf Platten stets in Hintereinanderschaltung von demselben Strom durchflossen wurden. Hierbei ergaben sich beispielsweise die Kapazitäten wie folgt:

Digitized by Google

Tabelle VIII.

Dicke der Platte mm	Kapazität
3	6,5
6	8,7
9	10,0
12	11,0
15	11,3

Setzt man nun in Gleichung 24

$$f(h) = (a+h)^2$$

worin a eine weitere Konstante bedeutet, so wird

$$dC = k\frac{dh}{(a+h)^2}$$

Ist h' die grösste Tiefe, bis zu der die Schwefelsäure in die Masse einzudringen hat, so ist die Gesamtkapazität:

$$C = k\int_0^{h'}\frac{dh}{(a+h)^2}$$

(25) $$C = \frac{k}{a}\,\frac{h'}{a+h'}$$

Haben wir es mit einer Gitterplatte zu tun, bei welcher die Säure von beiden Seiten bis zur Mitte eindringt, so können wir statt h die Dicke der Platte δ einführen, indem wir $\delta = 2\,h'$ setzen. Setzen wir ferner

$$\frac{k}{2a^2} = A$$

und

$$\frac{1}{2a} = B$$

so ergibt sich

(26) $$C = A\frac{\delta}{1+B\delta}$$

Für A=4,0 und B=0,29 ergeben, wenn wir δ in mm ausdrücken, sehr nahe die beobachteten Kapazitäten, wie folgende Tabelle zeigt:

Digitized by Google

Tabelle IX.

Dicke der Platte mm	Kapazität beobachtet	Kapazität berechnet
3	6,5	6,43
6	8,7	8,78
9	10,0	10,00
12	11,0	10,75
15	11,3	11,12

Wenn diese Ergebnisse nun auch indirekt darauf schliessen liessen, dass die tieferen Schichten der aktiven Masse wegen Säuremangel immer schlechter ausgenutzt werden, so fehlte doch noch der direkte Beweis. Ich habe daher versucht, dem Innern der aktiven Masse während der Entladung auf künstlichem Wege beständig frische Säure zuzuführen und zu ermitteln, ob hierdurch diese Teile mit zur Umwandlung in Bleisulfat herangezogen werden könnten.*)

Zu dem Zwecke liess ich aus Bleiplatten einen grossen Kasten vermittelst der Knallgasflamme säuredicht herstellen, in die eine Seitenwand eine Oeffnung von 145×145 mm einschneiden und in diese eine mit Bleioxyd gepastete Gitterplatte einschmelzen, welche die Oeffnung gerade ausfüllte. Der Kasten wurde in ein Glasgefäss eingesetzt und das Ganze zunächst mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, so dass dieselbe innerhalb und ausserhalb des Kastens gleich hoch

*) Auf diesen von mir im Jahre 1895 angestellten Versuch habe ich bereits auf der III. Hauptversammlung der Deutschen chemischen Gesellschaft im Jahre 1896 hingedeutet (vergl. Zeitschrift für Electrochemie 1896, S. 73, 1. Spalte oben) und bin im folgenden Jahre in München ein wenig eingehender auf denselben zurückgekommen (l. c. 1897, S. 63). Später hat Dr. Dolezalek in seinem bekannten Buch: Die Theorie des Bleiakkumulators, 1901, S. 85, denselben etwas weiter beschrieben. Bei der Wichtigkeit desselben gebe ich in dem Obigen die vollständigen Daten.

Digitized by Google

stand. Es wurden dann innerhalb und ausserhalb des Kastens in die Säure zwei positive Platten eingehängt und diese mit dem positiven Pol einer Dynamomaschine verbunden, während der Kasten selbst dem negativen Pol angeschlossen war. Nachdem dann so lange geladen war, dass der Kasten und die in seine Wand eingelötete Platte lebhaft Wasserstoff entwickelten, wurde der Strom unterbrochen und die äussere positive Platte entfernt.

An diesem System ist dann eine Reihe von Kapazitätsproben in der Weise vorgenommen, dass mit Hilfe der Dynamomaschine der Strom für die Ladung im Sinne wie oben, für die Entladung im umgekehrten Sinne hindurchgeschickt wurde.

Zur Bestimmung der Spannung des Kastens war sowohl in die innere, wie in die äussere Säure ein Zinkstab eingehängt und es wurde die Potentialdifferenz zwischen jedem derselben und dem Kasten fortlaufend und zur Kontrolle auch hin und wieder zwischen den beiden Zinkstäben ermittelt.

Fig. 5 und 6 (siehe S. 30) gibt den Spannungsverlauf bei einer Entladung mit 8 Ampere. Der Strom ging hier von der negativen Platte des Kastens durch die innere Säure nach der hier eingehängten positiven Platte.

Die obere Kurve zeigt die Spannung des Kastens gegen das innere, die untere die Spannung desselben gegen das äussere Zink. Man ersieht, dass die Entladung der Platte im Innern des Kastens bei der hohen Stromdichte nach 1 Stunde und 50 Minuten bereits mehr als erschöpft ist. Um diese Zeit zeigt sie bereits vollständig die Spannung des Superoxyds. Dagegen hält sich die Spannung zwischen dem Kasten und dem äusseren Zink noch 4 Stunden lang klein. In dieser Zeit beträgt die Spannung zwischen beiden Zinkstäben, obwohl äussere wie innere Säure durch die Poren des Bleischwammfensters miteinander in Verbindung stehen, über 2 Volt. Es ist dies ein Zeichen dafür, dass die

Digitized by Google

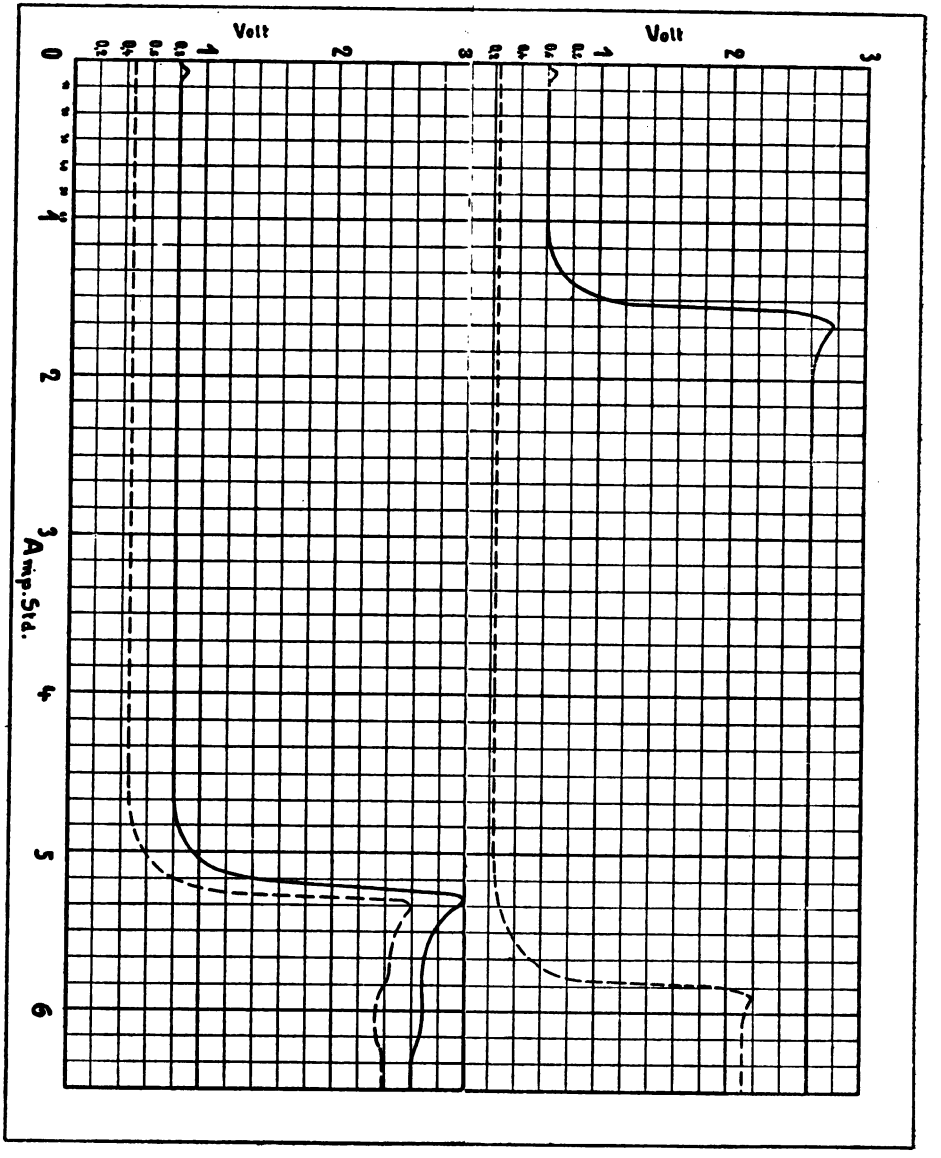


Fig. 5.

Fig. 6.

Digitized by Google

Säure in den Poren sehr verdünnt sein muss und die Elektrizität sehr schlecht leitet.

Ganz anders wird das Bild bei der folgenden Messung. Hier wurde dafür gesorgt, dass beständig frische Säure in die Poren eintrat. Zu dem Zwecke wurde der Säurespiegel im Innern des Kastens erhöht und durch eine mit Säure gefüllte, mit der Mündung nach unten über die Säure im Kasten gehängte Flasche dafür gesorgt, dass die Höhe des Säurespiegels hier konstant blieb. Die Höhe des äusseren Säurespiegels hielt ein Säureheber ebenfalls konstant, und zwar so, dass die Höhendifferenz zwischen beiden 12 cm betrug. Unter solchen Umständen drang durch die Bleischwammplatte des Kastens per Stunde ungefähr 1 Liter Säure.

Bei der jetzt in gleicher Weise wie oben vorgenommenen Entladung bleibt die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Zinkstäben klein. Nach etwa $5^1/_2$ Stunden nimmt die Platte auf beiden Seiten gleichzeitig die Spannung des Superoxyds an, die Kapazität der Platte auf der Stromseite hat sich ungefähr verdreifacht.

Dieser Versuch zeigt wohl am deutlichsten, dass die Kapazität eines Akkumulators von der in das Innere der Platte eindringenden Säuremenge abhängt, welche zur Sulfatbildung erforderlich ist. Je stärker der Strom ist, um so schneller erschöpft sich die Säure im Platteninnern, denn um so weniger Zeit hat dieselbe, von aussen her nachzudringen, um die gebundene Säure zu ersetzen.

Was schliesslich die treibenden Kräfte anbetrifft, welche die in den Platten auftretenden Differenzen der Säurekonzentration auszugleichen streben, so sind dieselben ziemlich komplizierter Art. In erster Linie kommen hier die Diffusion und die Schwere in Betracht. Erstere ist für gleiche Temperatur nur von den Konzentrationen abhängig, während auf die Wirkung der Schwere die Porosität der Platte eine bedeutende Rolle spielt. Je enger die zahllosen Kanäle sind, welche die

Digitized by Google

aktive Masse durchziehen, um so langsamer geht der bei der Entladung die Bewegung der innerhalb der aktiven Masse befindlichen und verdünnter werdenden Säure infolge des hydrostatischen Auftriebes von statten. Da nun diese Kanäle beim Uebergang der aktiven Masse in Bleisulfat insbesondere in der negativen Platte enger werden (Bleisulfat nimmt fast den doppelten Raum der entsprechenden Menge metallischen Bleies ein), so vollzieht sich der Ausgleich bei gleichen Konzentrationsunterschieden infolge der Schwerkraft schneller in einer nahezu geladenen, als in einer entladenen Platte.

Eine weitere Rolle spielen elektrische Kreisströme in den Platten, auf die zuerst Dolezalek*) aufmerksam gemacht hat, deren Ursache in der Aenderung der elektromotorischen Kraft der Elektroden mit der Säuredichte begründet ist. Bedingung für ihr Zustandekommen ist ausser der Konzentrationsdifferenz des Elektrolyten das Vorhandensein von Bleisulfat in den Platten, da sonst die zwischen dem Leiter I. Klasse und dem Elektrolyten auftretende Gaspolarisation sie verhindert. Diese Ströme kommen während der Entladung mit konstantem Strome nicht zustande,**) da dieser Strom, welcher die Konzentrations-Differenzen erst hervorruft, im entgegengesetzten Sinne wie jene Kreisströme fliesst. Dagegen treten sie sofort bei Oeffnung resp. Verminderung des Entladestromes auf und wirken dann in der Weise, dass sie an den Stellen grösster Verdünnung das gerade hier am meisten aufgespeicherte Bleisulfat zersetzen, wodurch die durch Bleisulfat verstopften Poren wieder geöffnet und die nötigen Schwefelsäuremengen frei werden, um beim abermaligen Schliessen des Elements von neuem einen Entladestrom erzeugen zu können.

*) Wiedemann, Annalen, Band XV, Seite 913.

**) Dolezalek, Theorie der Akkumulatoren, Seite 98.

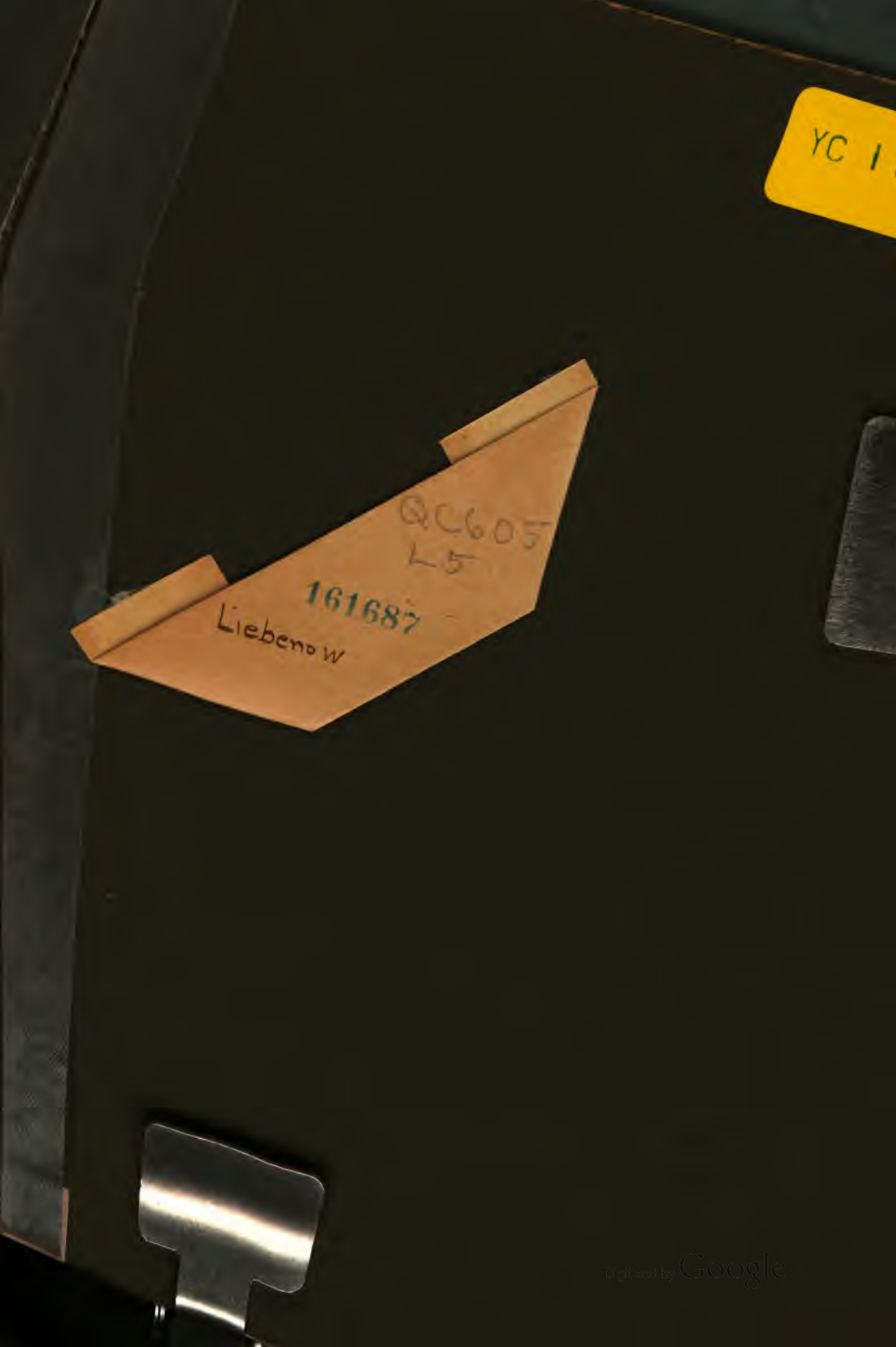
Digitized by Google

Curriculum vitae.

Ich, Carl Heinrich Joachim Bernhard Liebenow, bin geboren am 29. Januar 1853 zu Spandau, Kreis Ost-Havelland, wo mein Vater Assistenzarzt im 24. Infanterieregiment war. In meinem 4. Lebensjahre zogen meine Eltern mit mir nach Schönberg in Mecklenburg. Hier besuchte ich zunächst die Grossherzogliche Realschule, deren verstorbener Direktor, Dr. Wittmütz, die Vorliebe für die exakten Naturwissenschaften in mir weckte. Mit 14 Jahren schickte mich mein Vater auf das Gymnasium zu Lübeck, von wo ich nach bestandenem Abiturientenexamen die Universitäten Jena, Greifswald und Berlin bezog, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren. Hier hörte ich unter anderm die Vorlesungen von Helmholtz, Kirchhoff, Dubois-Reymond, Häckel usw. Das Examen pro facultate docendi machte ich in Greifswald und war zunächst Lehrer an der genannten Realschule zu Schönberg sowie an der Baugewerkschule zu Holzminden. Von hier trat ich in die Technik über, war zuerst Assistent beim Bau und späteren Betrieb des städtischen Elektrizitätswerkes zu Königsberg in Preussen und übernahm 1890 die Leitung des chemischen und physikalischen Laboratoriums der Akkumulatorenfabrik Aktiengesellschaft zu Hagen in Westfalen. Im Jahre 1897 zog ich bei der Uebersiedelung des Zentralbureaus dieser Gesellschaft mit nach Berlin.

Digitized by Google

Digitized by Google


YC 1
QC605
L5
161687
Liebenow
Digitized by Google

Digitized by Google